

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公告

⑯ 特許公報(B2)

昭62-15493

① Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ② 公告 昭和62年(1987)4月8日
 // C 03 C 8/02 6674-4G
 C 03 C 3/085 6674-4G
 3/091 6674-4G
 3/095 6674-4G 発明の数 1 (全5頁)

③ 発明の名称 グレーズ組成物

④ 特 願 昭57-117115

⑤ 公 開 昭59-8638

⑥ 出 願 昭57(1982)7月6日

⑦ 昭59(1984)1月17日

⑧ 発 明 者 近 藤 和 夫 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
 ⑨ 発 明 者 奥 山 雅 彦 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
 ⑩ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 ⑪ 代 理 人 弁理士 今 井 尚
 審 査 官 吉 田 敏 明

⑫ 特許請求の範囲

1 モル比で SiO_2 56~71%、 BaO 15.5~28%、 Al_2O_3 6~16%からなり含量83~99.8%の主成分と、10%以下の SrO 、8%以下の B_2O_3 、10%以下の CaO 、3%以下の MgO から選ばれた1種以上からなりその含量が0.1~10%の第1の副成分と、4%以下の Y_2O_3 、同じく4%以下の La_2O_3 、6%以下の ZrO_2 、同じく6%以下の TiO_2 、3%以下の ZnO から選ばれた1種以上からなりその含量が0.1~7%の第2の副成分とからなり、全量が100%であることを特徴とするセラミックス表面のグレーズ組成物。

2 特許請求の範囲第1項記載のセラミックスが、アルミナまたはベリリア磁器であることを特徴とするグレーズ組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、特に薄肉または厚膜抵抗素子、高精度膜回路を利用する集積回路、あるいは感熱記録装置のサーマルヘッド等電子部品として使用されるアルミナあるいはベリリア磁器を基盤とするグレーズドセラミックスのグレーズ組成物に関するものである。

これら電子部品のグレーズドセラミックス、特にサーマルヘッドに使用されるグレーズには PbO およびアルカリ成分を含まず、表面の平滑性、耐熱性と共に蓄熱層として機能する低い熱伝導率が要望される。

本出願人は、これらの要望を満たしたグレーズの開発に成功し、先にグレーズドセラミックス基板として提案(特願昭56-166780号(特開昭58-67091号))したが、配線の実装時においてグレーズ表面が曝される $\text{HF} + \text{HNO}_3$ に対する耐食性に不満があることを見出した。

本発明は、上記の PbO 、アルカリ成分を含まず、平滑性、耐熱性および低熱伝導率を保ち、しかも $\text{HF} + \text{HNO}_3$ に対する耐食性を顕著に改善したグレーズ組成物を提供するもので、 SiO_2 56~71%、 BaO 15.5~28%、 Al_2O_3 6~16%からなり主成分と、10%以下の SrO 、8%以下の B_2O_3 、10%以下の CaO 、3%以下の MgO から選ばれた1種以上からなりその副成分とからなる上記特願昭56

15-166780号のグレーズドセラミックス基板のグレーズ組成に対し、上記 SiO_2 、 BaO 、 Al_2O_3 からなる主成分を含量83~99.8%、 SrO 、 B_2O_3 、 CaO 、 MgO から選ばれた副成分を第1の副成分としてその含量を0.1~10%に設定すると共に、第2の副成分として4%以下の Y_2O_3 、同じく4%以下の La_2O_3 、6%以下の ZnO 、同じく6%以下の TiO_2 、3%以下の ZrO_2 から選ばれた1種以上を選び、全組成物として100%になるように0.1~7%の範囲内で配合したことを特徴とするものである。

本発明のグレーズ組成物において、主成分として SiO_2 、 BaO および Al_2O_3 の3者を擬んだ理由

(2)

特公 昭 62-15493

3

4

は、主として低熱伝導性および高耐熱性および表面の平滑性を得るためであるが、 SiO_2 は56%に満たないときは熱膨張係数が高くなってアルミナ磁器等からなる基盤との密着性が不十分となり、71%を超えると溶融し難くなり、 BaO は15.5%以下では低い熱伝導率および表面の平滑性が得られず、28%以上では熱膨張係数が大きくなって基盤との密着性が悪くなり、また Al_2O_3 は6%未満では安定したガラスが得られず、16%以上では融点

が上昇して溶融し難いため、上記のモル比による配合割合が設定され、該主成分は低い熱伝導率および平滑性を得るため BaO を、結晶化の防止と耐熱性を向上するため Al_2O_3 と共に多量含有させたものであるが、含量として83~99.9%に設定する。

次に第1の副成分として摺んだ B_2O_3 はガラス化を助長し溶融を促進させグレーズの平滑性もよくなるが8%を超えると耐熱性を著しく低下させ、 SrO 、 CaO も同様ガラス化を助長するが共に10%を超えると失透し易くなり、また MgO は泡を抜け易く微量の配合によつて効果を奏するが、多量に加えると失透傾向が増すため3%が限度で、これら第1の副成分はいずれか1種の配合によつて効果を奏し、2種以上を併用する場合も10%が上限で2種以上併用した方が失透抵抗が強くなる。

また、第2の副成分として配合する Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 および ZrO_2 は、いずれも微量の配合によつて $\text{HF} + \text{HNO}_3$ に対する耐食性を高め、同時に耐熱性を更に改善し、かつ硬度を上昇させる均等的効果を奏するものであるから第1の副成分と同様にいずれか1種でもよいが Y_2O_3 および La_2O_3 は4%を超えると失透の傾向があり、 ZnO は6%を超えると却つて $\text{HF} - \text{HNO}_3$ に対する耐食性を低下させ、 TiO_2 は同じく6%を超えると失透傾向を生ずると共に耐熱性をも低下させ、

ZrO_2 は3%を超えると気泡が残り易く平坦な表面が難しくなるから、これら第2の副成分はそれぞれ上記の範囲内に限定せられ、2種以上を併用する場合も7%が上限である。

5 実施例

第1表のモル%組成のガラスが得られるように、 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 BaCO_3 、 H_3BO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 MgCO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 および ZrO_2 を秤量し、常法に従つてライカイ機にて混合、アルミナルツボによつて最適温度にて溶融し、これを水中に流し込んで急冷した後アルミナのボールミルによつて微粉碎してフリットとし、有機質粘結剤を加えて混練してペースト状フリットを得た。

15 このペースト状フリットをアルミナ基板上に塗布、焼成したグレーズ基板その他について諸特性を測定した結果を同表に示す。但し、

(1) 耐 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 性

アルミナ含有率97%で50mm×50mm×1mmのアルミナ磁器を基板として上記ペースト状フリットをスクリーン印刷によつて塗布、乾燥後表中のグレージングにて焼成してグレーズの厚さ $50 \pm 10 \mu\text{m}$ のグレーズ基板とし、 $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ の溶液中に15秒間浸漬してグレーズ面の浸食された厚さを表面粗さ計によつて測定。

(2) 屈伏点

5mmφ×20mmの円柱状グレーズを(1)と同様グレージング温度によつて製作し、熱膨張を測定して膨張曲線の頂点を計測。

30 (3) ビツカース硬さ

(1)のグレーズ基板を用い、荷重200gによつて測定。

(4) 熱伝導率

9mmφ×1mmの円板状グレーズを(2)と同様に製作し、レーザーパルス法によつて測定。

(3)

特公 昭 62-15493

5

6

第 1 表

試料 No.	グ レ ー ス														
	組 成 (モ ル %)														
	主 成 分				第 1 の 副 成 分					第 2 の 副 成 分					
	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	小計	B ₂ O ₃	CaO	SrO	MgO	小計	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	ZrO	小計
1	60	20	10	90	1	2	2	1	6	0.5	0.5	1	1.5	0.5	4
2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4	—	—	—	—	〃
3	〃	〃	〃	〃	—	6	—	—	〃	—	4	—	—	—	〃
4	〃	〃	〃	〃	—	—	6	—	〃	—	—	4	—	—	〃
5	〃	〃	〃	〃	3	—	—	3	〃	—	—	—	4	—	〃
6	〃	〃	〃	〃	—	3	3	—	〃	1	—	—	—	3	〃
7	71	15.5	6	92.5	1	1.5	1	1	4.5	1.4	0.5	0.5	0.5	0.1	3
8	56	28	6	90	2	2	2	1	7	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3
9	56	15.5	16	87.5	2	2	1.5	1	6.5	1	1	1.5	1.5	1	6
10	58	17.5	7.5	83	2	3	4	1	10	1.5	1.5	1.5	1.5	1	7
11	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4	—	3	—	—	〃
12	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	4	—	3	—	〃
13	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	6	1	—	〃
14	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	1	6	—	〃
15	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4	—	—	—	3	〃
16	63.9	22	13.9	99.8	0.1	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—	—	0.1
17	〃	〃	〃	〃	—	0.1	—	—	〃	—	0.1	—	—	—	〃
18	〃	〃	〃	〃	—	—	0.1	—	〃	—	—	0.1	—	—	〃
19	〃	〃	〃	〃	—	—	—	0.1	〃	—	—	—	0.1	—	〃
20	〃	〃	〃	〃	0.05	—	—	0.05	〃	—	—	—	—	0.1	〃
21	66	23	11	100	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	0
22	57	16.5	6.5	80	2	3	4	1	10	2	2	2	2	2	10
23	61	21	11	93	2	2	2	1	7	—	—	—	—	—	0
24	63	23	11	97	—	—	—	—	0	1	0.5	0.5	0.5	0.5	3
25	59	18	8	85	3	3	4	2	12	1	0.5	0.5	0.5	0.5	3
26	59	18	8	85	1	2	1	1	5	2	2	2	2	2	10
参考	57.2	4.2	3.2	64.6	16.1	5.6	—	1.0	22.7	PbO8.1	Na ₂ O3.8	K ₂ O0.8	—	—	—

(4)

特公 昭 62-15493

7

8

試料 No.	グレージ ング温度 ℃	特 性						備 考
		耐HF+ HNO ₃ 性 μm	屈伏点 ℃	ビツカー ス硬さ	熱伝導率 Cal·cm·deg ⁻¹ sec ⁻¹	熱膨張係数 30~400℃	表面抵抗 200℃Ω/□ ×10 ¹⁴	
1	1270	7	800	580	1.7	6.7	1	本発明品
2	"	7	830	590	1.7	6.6	1	"
3	"	8	820	580	1.7	6.7	1	"
4	"	9	790	540	1.7	7.0	1	"
5	1250	9	770	540	1.7	6.2	2	"
6	1270	9	800	570	1.7	6.9	1	"
7	"	7	800	580	1.8	5.7	1	"
8	"	10	790	560	1.6	7.5	1	"
9	"	7	830	580	1.7	6.6	1	"
10	"	8	790	590	1.7	6.6	1	"
11	"	7	800	610	1.7	6.2	1	"
12	"	8	790	590	1.7	6.6	1	"
13	"	9	780	570	1.7	6.6	1	"
14	1250	9	770	570	1.7	6.6	1	"
15	1270	8	790	580	1.7	6.7	1	"
16	"	9	780	540	1.7	6.5	1	"
17	1250	9	760	540	1.7	6.4	1	"
18	"	10	780	540	1.7	6.6	1	"
19	"	10	780	540	1.7	6.7	1	"
20	"	10	780	540	1.7	6.5	1	"
21	"	14	770	520	1.7	6.5	1	範囲外
22	—	失 透						"
23	1230	13	740	520	1.7	6.7	1	"
24	—	失 透						"
25	1230	11	720	500	1.8	7.9	1	"
26	—	失 透						"
参考	1100	6	660	480	3.3	5.5	2×10 ¹²	従来品

第1表によつて明らかにされる通り、モル比で
SiO₂56~71%、BaO15.5~28%、Al₂O₃6~16%か
らなる主成分83~99.8%と、8%以下のB₂O₃、10
%以下のCaO、同じく10%以下のSrO、3%以下

のMgOの1種以上からなる第1の副成分0.1~10
%と、4%以下のY₂O₃、同じく4%以下の
La₂O₃、6%以下のZnO、同じく6%以下の
TiO₂、3%以下のZrO₂の1種以上からなる第2

(5)

特公 昭 62-15493

9

10

の副成分0.1~7%とからなり、それらの含量が100%とした本発明のグレース組成物、すなわち

(1) 主成分の小計および構成成分をいずれも略々中間値に固定し、第1および第2の副成分の小計および構成成分をも略々中間値に設定した試料No.1~6。

(2) 主成分の小計を略々中間値とし、構成成分のそれぞれを上限および下限に設定すると共に第1および第2の副成分を試料No.1に準じて増減した試料No.7~9。

(3) 主成分の構成成分を下限付近、それらの小計を下限、第1および第2の副成分の小計を共に上限とし、第1の副成分を試料No.1に対応、増大して固定すると共に第2の副成分を2種以上併用した試料No.10~15。

(4) 主成分の構成成分を中間値付近、それらの小計を上限に固定し、残部を第1および第2の副成分に等分した試料No.16~20。

は、いずれも

(I) 第1および第2の副成分を含まず主成分のみとし、構成成分をそれぞれ略々中間のSiO₂66%、BaO23%、Al₂O₃11%とした試験

No.21。

(II) 第2の副成分を含まず、主成分および第1の副成分のみを共にそれらの小計並びに構成成分を中間値付近とした試料No.23。

に比し、他の諸特性に悪影響を与えることなく格段と耐HF+HNO₃性を改善することに成功した。

以上の通り、本発明は主成分に対して第1および第2の副成分の配合によつて著効を奏するものであるが、第1および第2の副成分が過多の試料No.22、上記試料No.23と逆に第1の副成分を含まず主成分および第2の副成分のみとした試料No.24、第1の副成分を略々中間値としても第2の副成分が過多の試料No.26はいずれも失透をもたらし、また該試料No.26と逆に第2の副成分が中間値にあつても第1の副成分が過多の試料No.25は失透を起さず、耐HF+HNO₃を改善するが他の諸特性において不満がある。

なお、参考として挙げた従来のアルカリを含む珪酸鉛系ガラスは耐HF+HNO₃性に高い値を示すが基盤となる屈伏点、熱伝導率を初め表面抵抗等他の諸特性において大きな不満がある。